УДК 621.311.22

ПОТЕНЦИОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРИД-ИОНОВ В ОБЕССОЛЕННЫХ ВОДАХ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ УСТАНОВОК

В.А. Карелин, Е.Н. Микуцкая

Северский государственный технологический институт
E-mail: karelin@seversk.tomsknet.ru

Исследованы некоторые метрологические характеристики фторидселективных электродов: с жидкостным внутренним контактом (ИСЭ-F-01) и твердоконтактного (Вольта-3000). Изучено влияние различных составов фоновых электролитов на метрологию этих электродов. Разработан способ потенциометрического определения фторид-ионов в диапазоне концентраций от 2 до 100 мкг/дм^3 в обессоленных водах.

Введение

Надежность и безаварийность работы как тепловых, так и атомных электростанций (АЭС) зависит от качества очистки водяного теплоносителя. Поэтому к нему предъявляются строгие требования. В России эксплуатируются АЭС с реакторами двух типов: водо-водяным энергетическим реактором (ВВЭР) и реактором большой мощности кипящим (РБМК). АЭС с РБМК имеют одноконтурную технологическую схему, поэтому к водяному теплоносителю предъявляются жесткие требования, а проблема очистки и контроля его качества стоит очень остро.

Один из основных параметров, определяющих качество теплоносителя – концентрация хлорид-ионов (c_{Cl^-}) [1]. По существующим технологическим нормам не должна превышать 100 мкг/дм^3 [2].

Ранее выполненные исследования [3, 4] показали, что F^--ион, присутствующий в водной среде, гораздо активнее влияет на коррозию технологического оборудования, чем Cl^--ион. При концентрации F^--ионов 15 мкг/дм^3 они оказывают такое же коррозионное воздействие на конструкционные материалы парогенераторов, что и Cl^--ионы с концентрацией 150 мкг/дм^3. Таким образом, коррозионное действие F^--ионов примерно в 10 раз сильнее, чем Cl^--ионов, а необходимость измерения и контроля концентрации F^--ионов (c_{F^-}) очевидна. В различных типах технологических вод изменяется от 2 до 20 мкг/дм^3. Попадая в первый и второй контуры АЭС, F^--ионы вызывают отложения продуктов коррозии материала оборудования как на теплопередающих поверхностях парогенераторов, так и во всем технологическом тракте. От-

ложения имеют низкую теплопроводность, что ухудшает теплопередачу. В результате уменьшается КПД всей установки и увеличивается стоимость произведенной электроэнергии и тепла.

F^--ионы в технологических водах находятся в виде комплексных соединений с катионами Fe^{3+} и Al^{3+} (FeF^{2+}, FeF_2^+, FeF_3, FeF_4^-, FeF_5^{2-}, AlF^{2+}, AlF_2^+, AlF_3, AlF_4^-, AlF_5^{2-}) [5]. Для разрушения этих комплексов и перевода F^--ионов в свободное состояние к ним добавляют комплексоны, образующие с Fe^{3+} и Al^{3+} более устойчивые комплексы, чем с F^--ионами. В качестве комплексона обычно применяют Трилон Б (Na_2H_2V). В водном растворе этот реагент диссоциирует:

$$Na_2H_2V=2Na^++H_2V^{2-}.$$

Фторидные комплексы Fe^{3+} и Al^{3+} взаимодействуют с Трилоном Б с образованием соединений:

$$2FeF_2^++3H_2V^{2-}=Fe_2(H_2V)_3+4F^-.$$

Константа устойчивости образовавшегося комплекса равна $10^{24,23}$. Такая же величина для комплексных соединений Fe^{3+} и Al^{3+} с F^--ионом не превышает $10^{6,98}$. Поэтому Трилон Б будет практически количественно связывать катионы Fe^{3+} и Al^{3+} в устойчивые соединения, а F^--ион при этом находится в активной форме. Его концентрацию можно определить с помощью фторидселективного электрода.

В работе использованы два типа фторидселективных электродов: с жидкостным внутренним контактом ИСЭ-F-01 и твердоконтактный «Вольта-3000». У этих электродов F^--функция сохраняется до концентрации F^--ионов 20 мкг/дм^3 (ИСЭ-F-01) и до 60 мкг/дм^3 («Вольта-3000»), т.е. значительно меньшей, чем рассчитанная из литературных данных о растворимости фторида лантана [6]. Произведения растворимости монокристалла и свежеосажденного LaF_3 различаются: для первого ПР(LaF_3)=$10^{-24,5}$, а для второго ПР(LaF_3)=$10^{-17,9}$. Такое расхождение в растворимости определяется различием в энергии кристаллической решетки, которая выше для поликристаллического материала, полученного осаждением, чем для монокристалла. Монокристалл LaF_3 имеет гексагональную решетку, состоящую из окруженных F^--ионами слоев LaF_3. Пять F^--ионов находятся в непосредственной близости, а шесть – в следующей координационной сфере. В такой решетке F^--ионы отличаются высокой подвижностью [7].

Перенос заряда в кристаллической решетке происходит по механизму Френкеля:

$$LaF_3+(\text{молекулярная вакансия})=LaF_2^++F^-.$$

Электрическое сопротивление электрода в зависимости от толщины монокристаллической мембраны составляет от 0,5 до 5 МОм.

Таким образом, для определения c_{F^-} в диапазоне 2...20 мкг/дм^3 серийно выпускаемый промышленностью фторидселективный электрод не предназначен. Этим электродом можно определять c_{F^-} от 20 мкг/дм^3 и выше. Поэтому для определения меньших концентраций c_{F^-} необходимо найти такие условия, при которых электрод имел бы приемлемые значения градиента и квадратического отклонения.

В работе все измерения выполнены методом прямой потенциометрии. Нами предложен способ определения c_{F^-} в обессоленных водах энергетических установок и исследованы характеристики фторидселективных электродов в диапазоне pF 4...7 в статических условиях, а также изучено влияние состава и концентрации фонового электролита на величину градиента и квадратического отклонения [8].

Способ разработан впервые, основан на применении фторидселективного электрода с мембраной из фторида лантана, который является одним из немногих специфичных ионоселективных электродов. Его мембрана проницаема для фторид-ионов и непроницаема для других анионов и катионов. Электрод характеризуется стабильностью потенциала, широким интервалом рабочей области pH 3...9 и практически неограниченным сроком службы.

Экспериментальная часть

Обычно для определения c_{F^-} в технологических растворах рекомендуется применять фоновые электролиты, в состав которых входит БРОИС (буферный раствор общей ионной силы), состоящий из уксусной кислоты, ацетата и хлорида натрия, высокомолекулярных органических кислот и неорганических солей. Измерения выполняют в кислой среде, т.к. при этом концентрация HF примерно равна общей c_{F^-}. Поэтому небольшие изменения значения pH среды не влияют на значение ЭДС.

Фторидселективные электроды градуировали растворами с концентрацией фторид-ионов от 10^{-7} до 10^{-4} моль/дм^3 с различным составом фонового электролита.

Для определения концентрации ионов потенциометрическим методом обязательное условие – применение фонового электролита для стабилизации ионной силы раствора. При концентрации фонового электролита менее 0,01 моль/дм^3 не получаются стабильные показания. В этом случае оказывает влияние ряд факторов, например кислотность среды, присутствие мешающих соединений.

В качестве фонового электролита применяли растворы уксусной кислоты с концентрацией 0,001...0,1 моль/дм^3, а также фоновые электролиты, состоящие из уксусной кислоты и Трилона Б с концентрацией 0,01 г-экв/дм^3. Для этого из концентрированной (35 %) уксусной кислоты готовили вспомогательные растворы с концентрацией 1,0 и 0,1 М. Затем различные аликвоты этих растворов добавляли в калибровочные с концентрациями NaF 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6} и 10^{-7} моль/дм^3.

В растворах с pH>5 часть фторид-ионов связана с ионами водорода в практически недиссоциирующие соединения HF и HF_2^-. Следовательно, для выбора состава фонового электролита необходимо исследовать его влияние на величину градиента и квадратического отклонения.

При работе с фторидселективным электродом необходимо найти такие условия, при которых влияние ионов, изменяющих отклик электрода, было бы минимально. Таким образом, выбор фонового электролита, обеспечивающего минимальную погрешность измерения и стабильность показаний, является одной из главных задач потенциометрического метода анализа.

Внутренний раствор для фторидселективного электрода с жидкостным контактом (ИСЭ-F-01) готовили взятием на аналитических весах навески NaF, равной 0,420 г, а затем навески KCl, равной 0,745 г, растворением этих навесок в мерной колбе на 100 см³ дистиллированной водой.

Для приготовления калибровочных растворов с концентрацией 10^{-4}, 10^{-5}, 10^{-6} и 10^{-7} М NaF использовали три вспомогательных раствора: 0,1; 10^{-3} и 10^{-5} М NaF.

Потенциал фторидселективных электродов с жидкостным и твердым контактом измеряли на потенциометрической установке с хлорсеребряным электродом сравнения ЭВЛ-1М3 и цифровым иономером (рис. 1).

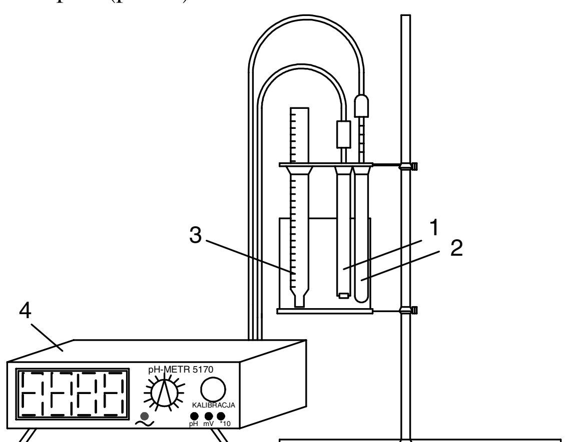


Рис. 1. *Схема потенциометрической установки: 1) фторидселективный электрод; 2) вспомогательный хлорсеребряный электрод (ЭВЛ-1М3); 3) термометр; 4) цифровой иономер*

Результаты и их обсуждение

Для определения оптимальных условий работы фторидселективного электрода выполнены исследования влияния концентрации уксусной кислоты и Трилона Б на величину его градиента и квадратического отклонения.

Из табл. 1 и рис. 2 следует, что фторидселективный электрод с жидкостным внутренним контактом (ИСЭ-F-01) при концентрациях фонового электролита (уксусной кислоты) 0,001 и 0,002 М имеет бóльшие значения градиента и погрешностей, чем при концентрациях 0,01 и 0,1 М. Оптимальная концентрация уксусной кислоты – 0,01 М. При увеличении её концентрации в 10 раз (0,1 М) погрешность измерения возрастает на 15...20 %.

Таблица 1. *Величины градиента и квадратического отклонения электродов в диапазоне концентраций фторид-ионов 10^{-4}...10^{-7} моль/дм³*

C_{F^-}, М	ЭДС, мВ	Квадратическое отклонение			Градиент, мВ	Фоновый электролит (CH_3COOH), М
		мВ	мкг/дм³	%		
Фторидселективный электрод ИСЭ-F-01						
10^{-4}	274	0,76	152,28	8,0	37 37 30	0,1
10^{-5}	311	3,57	88,97	46,8		
10^{-6}	348	2,23	5,07	26,7		
10^{-7}	378	1,44	0,54	28,4		
					Σ 104	
10^{-4}	235	0,65	87,51	4,6	39 37 28	0,01
10^{-5}	274	1,3	30,66	16,1		
10^{-6}	311	2,23	5,02	26,4		
10^{-7}	339	1,42	0,45	25,8		
					Σ 104	
10^{-4}	265	1,14	132	6,9	58 52 28	0,002
10^{-5}	323	1,47	30	1,6		
10^{-6}	375	2,0	3,9	20,5		
10^{-7}	403	1,45	0,66	33		
					Σ 138	
10^{-4}	255	0,66	87,5	4,6	54 34 12	0,001
10^{-5}	309	0,53	10,88	5,7		
10^{-6}	343	0,84	2,83	14,9		
10^{-7}	355	0,63	0,72	37,9		
					Σ 100	
Твердоконтактный фторидселективный электрод						
10-4	274	0,87	256,7	13,5	37 37 30	0,1
10-5	311	1,33	31,0	16,3		
10-6	348	1,25	3,1	16,3		
10-7	378	1,65	1,1	57,8		
					Σ 104	
10^{-4}	235	0,84	256,7	13,5	39 28 27	0,01
10^{-5}	274	1,0	26,3	13,8		
10^{-6}	302	0,94	3,1	16,3		
10^{-7}	329	1,37	0,6	31,6		
					Σ 94	
10^{-4}	250	2,42	532,7	28,0	39 32 20	0,001
10^{-5}	289	2,81	67,8	35,7		
10^{-6}	321	1,54	5,2	27,4		
10^{-7}	341	1,23	0,58	30,5		
					Σ 91	

Исследования, проведенные с использованием твердоконтактного электрода (Вольта-3000), показали, что наилучшие значения градиента и квадратического отклонения достигаются при концентрации уксусной кислоты 0,01 М.

Сравнивая эти величины для фторидселективных электродов с жидкостным и твердым контактами, можно сделать вывод о том, что электрод с жидкостным контактом имеет лучшую метрологию, чем твердоконтактный, особенно в области микроконцентраций: погрешность измерения на 25 и 17 % больше, соответственно при увеличении концентрации F^--ионов от 10^{-7} до 10^{-6} М.

Таблица 2. *Влияние Трилона Б на величину градиента и квадратического отклонения электродов в диапазоне концентраций F^--ионов $10^{-4}...10^{-7}$ М с фоновым электролитом 0,01 М CH_3COOH*

C_{F^-}, М	ЭДС, мВ	Квадратическое отклонение			Градиент, мВ	Концентрация Трилона Б, N
		мВ	мкг/дм³	%		
Фторидселективный электрод ИСЭ-F-01						
10^{-4}	229	1,5	22,1	1,2	42	0,001
10^{-5}	271	1,2	18,5	9,7	40	
10^{-6}	311	1,1	1,3	6,8	32	
10^{-7}	343	0,9	0,4	21,1		
					Σ 114	
10^{-4}	222	0,1	17,5	0,9	40	0,01
10^{-5}	262	0,6	13,1	6,9	39	
10^{-6}	301	0,5	0,9	4,6	32	
10^{-7}	333	0,7	0,3	14,2		
					Σ 111	
10^{-4}	209	0,1	19,3	1,0	35	0,1
10^{-5}	244	0,4	15,8	8,3	32	
10^{-6}	276	0,5	1,1	5,8	23	
10^{-7}	299	0,7	0,5	26,3		
					Σ 90	
Твердоконтактный фторидселективный электрод «Вольта-3000»						
10^{-4}	243	1,2	269,7	14,2	44	0,001
10^{-5}	287	1,8	51,2	26,9	32	
10^{-6}	319	1,7	6,8	35,8	26	
10^{-7}	345	2,5	1,1	57,9		
					Σ 102	
10^{-4}	235	0,9	198,1	10,4	41	0,01
10^{-5}	276	1,4	15,4	8,1	30	
10^{-6}	306	1,3	2,1	10,6	25	
10^{-7}	331	2,1	0,4	19,1		
					Σ 96	
10^{-4}	229	0,8	296,5	15,6	37	0,1
10^{-5}	266	1,2	41,4	21,8	34	
10^{-6}	300	1,0	5,9	31,5	22	
10^{-7}	322	1,9	1,2	62,9		
					Σ 93	

Сравнивая градиент и квадратическое отклонение фторидселективных электродов при с добавлением в измеряемые растворы 0,01 N Трилона Б и без него необходимо отметить, что их значения для обоих типов фторидселективных электродов улучшаются. Например, у электрода ИСЭ-F-01 погрешность в диапазоне микроконцентраций (10^{-7} до 10^{-6} М) F^--ионов уменьшается с 26 до 14 %, а градиент возрастает с 28 до 32 мВ. Такие же результаты получаются и при работе с твердоконтактным электродом (погрешность снижается с 32 до 19, градиент возрастает с 94 до 96 мВ). Поэтому для определения микроконцентраций F^--ионов в измеряемые растворы необходимо добавлять 0,01 N Трилон Б.

Выполнены исследования влияния 0,001; 0,01 и 0,1 N Трилона Б на величину градиента и квадратического отклонения фторидселективных электродов (табл. 2). При определении концентрации F^--ионов потенциометрическим методом Трилон Б добавляют в растворы для связывания катионов Al^{3+} и Fe^{3+} в устойчивые комплексы с одновременным переведением F^--ионов в свободное состояние.

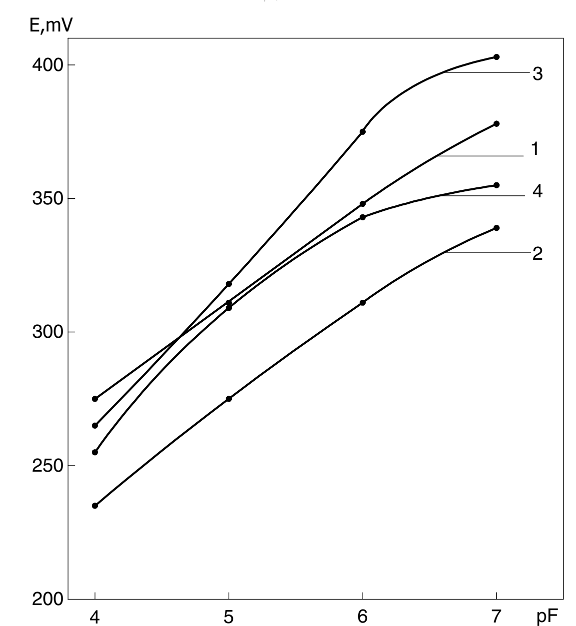


Рис. 2. *Градуировочные характеристики фторидселективного электрода ИСЭ-F-01 с различными концентрациями фонового электролита CH_3COOH: 1) 1 – 0,1 М; 2) 0,01 М; 3) 0,002 М; 4) 0,001 М*

Несмотря на то, что при увеличении концентрации Трилона Б в градуировочных растворах от 0,001 до 0,01 N градиент жидкостного фторидселективного электрода падает на 3 мВ, погрешность измерения уменьшается в 1,5 раза. При дальнейшем увеличении концентрации Трилона Б (от 0,01 до 0,1 N) градиент электрода резко падает (на 21 мВ), а погрешность возрастает на 30 %. Поэтому оптимальная концентрация Трилона Б при использовании жидкостного фторидселективного электрода – 0,01 N.

В исследованиях влияния Трилона Б на величину градиента и квадратического отклонения твердоконтактного фторидселективного электрода наблюдается аналогичная картина. При увеличении концентрации Трилона Б от 0,001 до 0,01 N суммарный градиент падает на 6 мВ, а квадратическое отклонение уменьшается на 30...50 %. Повышение концетрации Трилона Б от 0,001 до 0,01 N приводит к дальнейшему уменьшению градиента на 3 мВ и увеличению погрешности измерения в среднем в 1,5 раза.

Выводы

1. Для определения микроконцентраций F^--ионов в технологических водах тепловых и атомных электростанций предложено использовать потенциометрический метод анализа.
2. Показано, что при измерениях микроконцентраций F^--ионов во внепаспортном диапазоне с помощью фторидселективного электрода в качестве фонового электролита необходимо использовать 0,01 М уксусную кислоту.

3. Исследовано влияние различных концентраций Трилона Б на величину градиента и квадратического отклонения фторидселективного электрода и определена оптимальная его концентрация – 0,01 N.
4. Проведено сравнение величин градиента и квадратического отклонения двух типов фторидселективных электродов – с жидкостным внутренним контактом (ИСЭ-F-01) и твердоконтактного («Вольта-3000»). Наиболее оптимальные условия работы достигаются для электрода с жидкостным внутренним контактом по сравнению с твердоконтактным, т.к. он обладает бульшим значением градиента и обеспечивает меньшую погрешность измерения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кульский Л.А., Страхов Э.Б. Технология водоочистки на атомных энергетических установках. – Киев: Наукова думка, 1986. – 272 с.
2. Котов Ю.В., Кротов В.В., Филиппов Г.А. Оборудование атомных электростанций. – М.: Машиностроение, 1982. – 376 с.
3. Деркасова В.Г., Карелин В.А. Потенциометрический анализ технологических вод ТЭС и АЭС. – М.: Энергоатомиздат, 1970. – 157 с.
4. Карелин В.А., Микуцкая Е.Н. Обоснование возможности использования потенциометрического метода для определения микроконцентраций фторид-ионов в технологических водах тепловых и атомных электростанций // Технология и автоматизация атомной энергетики: Сб. статей под ред. М.Д. Носкова. – Северск, 2003. – С. 25–28.
5. Лакшминараянайах Н. Мембранные электроды / Под ред. А.А. Белюстина. – Л.: Химия, 1979. – 360 с.
6. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1979. – 480 с.
7. Никольский Б.П., Матерова Е.А. Ионоселективные электроды. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
8. Пат. 2521026 Россия. МКИ С01В 33/00. Способ определения микроконцентраций фторид-ионов в глубокообессоленных водах / В.А. Карелин, В.Г. Деркасова. Заявлено 26.05.1999; Опубл. 20.09.2000, Бюл. № 26. – 7 с.: ил.